

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212019

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/32	K A G	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 10 頁)

(21)出願番号	特開平5-23765	(71)出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成5年(1993)1月19日	(72)発明者	大隅 修一 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(72)発明者	杉浦 晃治 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 抗菌性樹脂組成物

## (57)【要約】

【目的】抗菌剤からの銀イオンの溶出がなく、且つ加工時、保存時及び使用時に変色がなく、経時的に劣化が極めて少なく、抗菌効果を長時間持続させることができる樹脂組成物を提供する。

【構成】P O<sub>2</sub> イオンとZ n イオンの比率が3/2であるリン酸ジルコニウムのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩に、銀イオン及び水素イオンを担持させ且つ500～1300℃において焼成してなる抗菌剤と樹脂からなる抗菌性樹脂組成物。

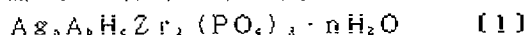
特開平6-212019

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リン酸イオンとジルコニウムイオンの比率が3/2であるリン酸ジルコニウムのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩に、銀イオン及び水素イオンを担持させ且つ500～1300℃において焼成してなる下記一般式〔1〕で示される抗菌剤と樹脂からなる抗菌性樹脂組成物。



(Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、qはAの価数であり、a及びcは正数であり、bは0又は正数であり、q、a、b及びcは、 $a + qb + c = 1$ を満たす数である。又、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数である。)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は抗菌性を示す特定のリン酸ジルコニウム塩と樹脂からなる樹脂組成物に関する。更に詳しくは加工時、保存時及び使用時に経時的に劣化が極めて少なく、安定して抗菌効果を示す抗菌性樹脂組成物に関するものであり、防かび、防藻及び抗菌性を必要とする繊維製品、プラスチック製品及びゴム製品として使用することが可能なものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、ある物体の表面上で細菌やかび等が繁殖する場合、物体が置かれた環境には水分が多量に存在することが多く、ときには結露状態等、水分が液体状態で、ある物体と接触していることがある。また、特に食品用容器の場合にそうであるように、樹脂成形品の安全性を評価するために、樹脂成形品を酸性液体と接触させたときに、樹脂成形品から有害な成分が溶出するか否かが検査される。従って、抗菌性樹脂組成物の加工品を種々の用途に用いようすると、抗菌性樹脂組成物と液体状の水又は酸性液体とを接触しても、抗菌性成分が溶出しないことが要求される。

【0003】従来から無機系の抗菌剤として、銀を活性炭、アパタイト、ゼオライト等に担持させたものが知られている。これらは有機系の抗菌剤と比較して安全性が高いうえ、揮発及び分解しないため抗菌効果の持続性が長く、しかも耐熱性にすぐれる特徴を有している。そのため、これらの抗菌剤と各種高分子化合物とを混合することにより抗菌性樹脂組成物とし、これを用いて繊維状、フィルム状又はペレット状等に加工し、各種用途に用いられている。

【0004】しかし、活性炭を担体とした抗菌剤は、抗菌剤自体が黒色であるため、各種高分子と混合して得られる抗菌性樹脂組成物は着色してしまうという外観上の問題があり、また液体と接触させると抗菌性成分が容易に溶出してしまい、抗菌効果を長時間持続させることが

2

ライトを担体とした抗菌剤は、活性炭を担体とした抗菌剤と比較して、中性液体と接触させた場合における抗菌性成分の溶出が比較的少なく、抗菌効果を長時間持続させる点においては優れているが、これらの抗菌剤はいずれも、耐酸性が低く、PH4程度の希酸性水溶液中で容易に骨格構造が破壊され、抗菌性金属を溶出してしまいうことから、抗菌効果を長時間持続させることが困難であり、また安全上の問題もある他、各種高分子と混合すると、その後の保存時又は使用時に変色し、樹脂の劣化を引き起こすという問題がある。

【0005】ゼオライトを担体とした抗菌剤においては、変色を防止する目的で、抗菌性成分である銀と変色防止成分であるアンモニア又はアミンをイオン交換により担持させた抗菌剤が開発されているが(特開昭64-24860)、完全には変色が防止されておらず、またこの抗菌剤と樹脂からなる樹脂組成物を加熱加工しようとすると、アンモニアが放出されるために樹脂が発泡し、樹脂組成物の加工性が低下するという問題があり、根本的な問題の解決には至っていない。

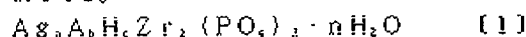
【0006】最近、特殊なリン酸ジルコニウム塩系化合物に銀を担持させた抗菌剤が開発されたが(特開平3-83905号)、これは焼成法によりリン酸ジルコニウム塩系化合物を合成するため、抗菌剤を樹脂と均一に混合するには、焼成して得た化合物を微粒子状に粉碎する必要があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、微粒子状である抗菌剤と樹脂が均一に混合された樹脂組成物であって、抗菌剤からの銀イオンの溶出がなく、且つ加工時、保存時及び使用時に変色がなく、経時的に劣化が極めて少なく、抗菌効果を長時間持続させることができるものを提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、湿式法により合成して得た特定のリン酸ジルコニウム塩に、銀イオン及び水素イオンを担持させ且つ温度500～1300℃において焼成してなる抗菌剤と樹脂からなる抗菌性樹脂組成物が、極めて安定に抗菌性金属イオンを保持し、長時間防かび及び抗菌性を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、リン酸イオンとジルコニウムイオンの比率が3/2であるリン酸ジルコニウムのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩に、銀イオン及び水素イオンを担持させ且つ500～1300℃において焼成してなる下記一般式〔1〕で示される抗菌剤と樹脂からなる抗菌性樹脂組成物である。



(Aはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及

(3)

特開平6-212019

3

オンであり、 $q$ は $A$ の価数であり、 $a$ 及び $c$ は正数であり、 $b$ は0又は正数であり、 $q$ 、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、 $a + qb + c = 1$ を満たす数である。又、 $n$ は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数である。)

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。

#### ○抗菌剤

本発明に用いる抗菌剤は、下記一般式〔1〕で示される組成を有する化合物である。



( $A$ はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、 $q$ は $A$ の価数であり、 $a$ 及び $c$ は正数であり、 $b$ は0又は正数であり、 $q$ 、 $a$ 、 $b$ 及び $c$ は、 $a + qb + c = 1$ を満たす数である。又、 $n$ は $0 \leq n \leq 6$ を満たす数である。)

【0010】上記一般式〔1〕で示される化合物は、アモルファス又は各構成イオンが3次元網目状構造を作り空間群 $R\bar{3}c$ に属する結晶性化合物を表し、本発明ではいずれの化合物を用いてもよいが、より安定に抗菌性金属イオンを担持させるには結晶性化合物を用いることが好ましい。

【0011】上記一般式〔1〕における $A$ は、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンの好ましい具体例には、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム及びカルシウム等がある。一般式〔1〕における $A$ として好ましいイオンは、化合物の安定性及び安価に入手できる点から、リチウム、ナトリウム、及びアンモニウムイオンであり、ナトリウムイオンは特に好ましいイオンである。

【0012】防かび、抗菌性及び防黴性を発揮させるには、一般式〔1〕における $a$ の値は大きい方がよいが、 $a$ の値が0.001以上であれば、十分に防かび、抗菌性及び防黴性を発揮させることができる。しかし、 $a$ の値が0.001未満であると、防かび、抗菌性及び防黴性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、 $a$ の値を0.01以上の値とすることが好ましい。又、経済性を考慮すると、 $a$ の値は0.5以下とすることが好ましい。

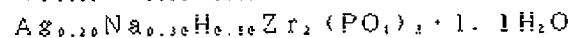
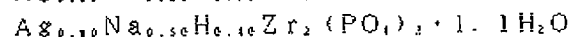
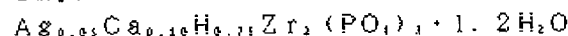
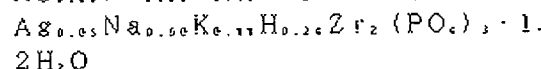
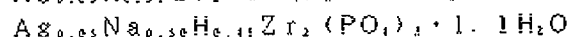
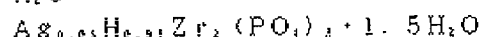
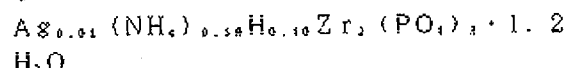
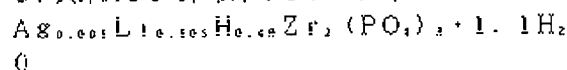
【0013】なお、一般式〔1〕における $a$ の値は、リン酸ジルコニウム塩を浸漬する水溶液における銀イオンの濃度、及び浸漬する時間又は温度等を調整することにより、必要とする特性及び使用条件等に応じて、適宜調整することができる。

【0014】上記一般式〔1〕で示される化合物〔以下化合物(1)という。〕は、水素イオンを有する点に特徴を有しており、このことにより、化合物(1)を変色がない、極めて安定な抗菌剤とすることができる。一般

4

であれば、特に制限はないが、変色のない安定な化合物を得るには、0.1以上とすることが好ましく、より好ましくは0.2以上、最も好ましくは0.25以上とするのが良い。

【0015】上記一般式〔1〕で表される抗菌剤の好ましい具体例として、以下のものがある。



【0016】本発明に用いる抗菌剤は、粒度が揃った微粒子状とするため、リン酸イオンとジルコニウムイオンを水中で反応させる所謂湿式法により製造されるリン酸ジルコニウム塩を原料とするものである。

【0017】リン酸ジルコニウム塩の好ましい製造方法は、水中において、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも一種のイオンを存在させて、リン酸イオンとジルコニウムイオンを、リン酸イオンの1当量当たりジルコニウムイオンの0.4～4.0当量の割合で、反応させてリン酸ジルコニウム塩を得る方法である。

【0018】リン酸イオンとジルコニウムイオンを反応させるに際して水中に存在させるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及びアンモニウムイオンは、一般式〔1〕における $A$ イオンとするイオンである。反応に際して用いる化合物は、これらのイオンを有する化合物であれば特に制限はないが、好ましい化合物として、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ホウ酸塩等があり、特に水酸化物は好ましい化合物である。

【0019】リン酸イオンとジルコニウムイオンを反応させるには、これらのイオンを有する化合物を反応させれば良く、この反応を促進させるために、カルボン酸又はその塩をジルコニウムイオンを有する化合物(ジルコニウム化合物)と混合したもの〔原料(A)〕を、リン酸イオンを有する化合物〔原料(B)〕と反応させることが好ましい。

#### ○原料(A)の調製

上記の製造方法において使用される原料(A)は、ジルコニウム化合物とカルボン酸又はその塩を含有し、均一に反応させるために、予めジルコニウム化合物の水溶液とカルボン酸又はその塩の水溶液を混合して調製するこ

(4)

特開平6-212019

5

6

合物との好ましい混合割合は、ジルコニウム化合物の1当量（Zr原子1個当たりの式量）当たりカルボン酸又はその塩の1当量（カルボキシル基1個当たりの分子量）の割合とすることが好ましい。

（ジルコニウム化合物）上記の製造方法に使用することができるジルコニウム化合物としては、水溶性又は酸可溶性のものが適しており、好ましい化合物の具体例として、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム及びオキシ塩化ジルコニウム等がある。

【0020】（カルボン酸又はその塩）カルボン酸又はその塩は、カルボキシル基を2個以上有する脂肪族ポリカルボン酸及びその塩であり、好ましい具体例としては以下の化合物がある。即ち、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族二塩基酸、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸水素ナトリウム、シュウ酸水素リチウム、シュウ酸アンモニウム、シュウ酸水素アンモニウム、等の脂肪族二塩基酸の塩、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の脂肪族オキシ酸及びこれらの塩等である。これらの内では、シュウ酸並びにそのナトリウム塩及びアンモニウム塩が特に好ましい化合物である。

【0021】○原料（B）の調製

上記の製造方法において、原料（B）として、リン酸又はその塩を含有する水溶液を予め調製することが好ましい。

（リン酸塩）好ましいリン酸塩として、水溶性又は酸可溶性の塩である、リン酸アンモニウム塩及びリン酸アルカリ金属塩があり、その具体例としてリン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム及びリン酸水素二カリウム等がある。

【0022】○リン酸イオンに対するジルコニウムイオンの当量比（ $\alpha$ ）

原料（A）と原料（B）の混合に際しては、ジルコニウムイオンをリン酸イオンの1当量当たり0.4当量～4.0当量とすることが好ましく、より好ましくは0.6当量～2.0当量、最も好ましくは0.6当量～0.8当量とする。当量比（ $\alpha$ ）が0.4より小さくなるか又は4.0より大きくなると、本発明において用いるリン酸ジルコニウム塩とは異なる構造の化合物が生成する恐れがある。

【0023】○pH値

原料（A）と原料（B）を混合することにより、両者が反応して、微粒子状リン酸ジルコニウム塩が析出し、反応物スラリーを形成する。次いで、反応物スラリーのpH値を7以下に調整することが好ましく、より好ましくはpHを1～6、更に好ましくは3～6に調整した後、加熱反応に供せられる。

【0024】○反応温度

ことが好ましく、より好ましくは95℃以上の温度で加熱することが望ましい。80℃未満で加熱すれば、本発明に用いるリン酸ジルコニウム塩とは異なる化合物が不純物として生成する傾向にある。95℃以上で加熱すれば短時間で結晶化が進行し、高温ほど結晶化速度が大きくなるので、97℃から100℃が更に好ましい。この温度範囲においては、結晶化は通常10～50時間の内に完了する。

【0025】○反応物スラリーの固形分濃度

10 反応物スラリーの固形分濃度は、反応物スラリーの稠粘性を考慮すると、15wt%以下の範囲が好ましい。

【0026】○分離・洗浄・乾燥

生成物を濾過、デカンテーション、遠心分離及びフィルタープレス等の公知の分離手段により液相から分離し、洗浄した後、常法により乾燥し、固結しているような場合は、これを必要に応じてほぐし、リン酸ジルコニウム塩を得る。

【0027】○銀イオン及び水素イオンの担持並びに焼成

20 本発明における抗菌剤を得るには、上記のようにして得たリン酸ジルコニウム塩に対して、下記の工程A、工程B及び工程Cの処理を施す必要がある。

・工程A：リン酸ジルコニウム塩に銀イオンを担持させる工程。

・工程B：リン酸ジルコニウム塩に水素イオンを担持させる工程。

・工程C：リン酸ジルコニウム塩を温度500～1300℃において焼成する工程。

【0028】・工程A

30 リン酸ジルコニウム塩に銀イオンを担持する好ましい方法として、イオン交換反応による方法がある。即ち、適当な濃度の銀イオンを含有する水溶液に、上記のようにして得たリン酸ジルコニウム塩を浸漬することにより、銀イオンを担持させたリン酸ジルコニウム塩を得る。この時の水溶液の温度は、0～100℃の範囲であればよく、浸漬時間についても数分～数十分程度で足りるが、より長時間（例えば数時間）浸漬を続けても良い。

【0029】・工程B

40 リン酸ジルコニウム塩に水素イオンを担持する好ましい方法として、適当な濃度の酸溶液にリン酸ジルコニウム塩を浸漬する方法がある。用いることができる酸溶液としては、塩酸、硫酸及び硝酸等の溶液がある。溶液の酸濃度、温度、時間は、特に制限はないが、一般に酸濃度が高い程、温度が高い程及び時間が長い程、短時間で水素イオンを担持させることができることから、好ましい酸濃度は0.1N以上であり、好ましい処理温度は40℃以上、より好ましくは60℃以上且つ100℃以下の温度であり、好ましい処理時間は10分以上、より好ましくは60分以上である。水素イオンを担持させるに

(5)

特開平6-212019

7

ンを有するリン酸ジルコニウム塩を600～1100℃で焼成する方法もある。水素イオンを担持させる工程は、工程Aの前、後或いは工程Aと同時のいずれでもよい。

#### 【0030】・工程C

この焼成工程を経ることにより、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を格段に向上させ、変色がなく耐候性に極めて優れた抗菌剤を得ることができる。また、焼成前に付着していた水分がほとんど存在しなくなる為、樹脂の加工性も向上する。この工程において、500～1300℃において焼成する必要がある、好ましくは600～1000℃、より好ましくは700～900℃で焼成するのが良い。500℃未満の温度で焼成すると、抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させるという効果を十分に発揮させることが困難であり、1300℃より高い温度で焼成すると、抗菌性が低下するという問題がある。焼成時間に特に制限はなく、通常1～20時間の焼成により、十分に本発明の効果を発揮させることができる。昇温速度及び降温速度についても、特に制限はなく、焼成炉の能力、生産性等を考慮して適宜調整することができる。

【0031】なお、この焼成工程は、リン酸ジルコニウム塩に銀イオンを担持させる前及び銀イオンを担持させた後のいずれでも良く、工程A～工程Cを実施する順序の具体例を例示すると以下の通りである。即ち、(工程A→工程B→工程C)、(工程B→工程A→工程C)、(工程A→工程C→工程B)、(工程Aと工程B→工程C)、(工程C→工程A→工程B)、(工程C→工程B→工程A)、(工程B→工程C→工程A)及び(工程C→工程Aと工程B)等である。抗菌剤の化学的及び物理的安定性を向上させ、変色のない抗菌剤を得るためには、リン酸ジルコニウム塩に銀イオンを担持させた後に焼成工程を実施するのが好ましい。

【0032】上記のようにして得られる抗菌剤は、平均粒径が数μm以下、多くの場合1μm以下の微粒子状であり、光の暴露に対して安定であり、紫外線の照射によっても何等変色を起こさない。なお、製造過程において焼成工程を経ていることから明かなように、本発明で使用される抗菌剤は、極めて優れた耐熱性を具備している。又、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従って、各種成型加工物を得る際の加工及び保存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時において、加熱温度あるいは遮光条件等の制約を受けることがない。

【0033】本発明において用いる樹脂は、天然樹脂、半合成樹脂及び合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。具体的な樹脂としては、プラスチック、繊維及びゴムのいずれであってもよく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイロン、ポリエス

8

ン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、四ふっ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂等のプラスチック；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュブラ、トリアセテート、ビニリデン等の繊維；天然ゴム及びシリコンゴム、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、CR（クロロプレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）、FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴム及びアクリルゴム等の合成ゴムがある。

【0034】本発明の抗菌性樹脂組成物は、上記一般式〔1〕で表される抗菌剤と上記樹脂を、用いる樹脂の特性に合わせて適当な温度又は圧力で加熱及び加圧又は減圧しながら混合、混入又は混練りの方法によって容易に調製することができ、それらの具体的操作は常法により行えば良く、種々の形態に成形することができる。

【0035】抗菌剤の好ましい配合割合は、抗菌性樹脂組成物100重量部（以下、単に部という）当たり0.05～50部であり、抗菌効果及び経済性を考慮するとより好ましくは0.5～10部である。

【0036】この様にして得られた本発明の抗菌性樹脂組成物は、その成分である抗菌剤が化学的および物理的に優れた安定性を有しているため、酸性溶液中でも抗菌性金属イオンを溶出せず、吸湿性も有していないため極めて加工性に優れる。その上、抗菌剤と樹脂との混合時、及びその後の抗菌性樹脂組成物の保存時又は使用時に、変色や抗菌性の低下等の劣化がなく、厳しい環境下においても長期間防かび、抗菌性及び防汚性を有する。

【0037】本発明の抗菌性樹脂組成物は、防かび、防汚及び抗菌性を必要とする種々の分野で、各種の形態に成形して利用することができ、特に水分が多量に存在する環境下で使用する用途に有効である。具体的な用途としては、例えばプラスチック製品では食品用容器、まな板、冷蔵庫、医療器具、各種包材、ブラシ類及び水周り品等；繊維製品ではシーツ、タオル、おしぼり、マスク、靴下及び手袋等；ゴム製品では各種チューブ、パッキン及びベルト等がある。

【0038】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

【実施例及び比較例】まず、抗菌剤の原料となるリン酸ジルコニウム塩を合成した。

【0039】参考例1（網目状リン酸ジルコニウム塩の調製）

オキシ塩化ジルコニウム（0.2モル）の水溶液を攪拌

(6)

特開平6-212019

9

らにリン酸(0.3モル)を加える(リン酸イオンの1当量当たりのジルコニウムイオンの当量は0.67)。苛性カリ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、95℃で20時間加熱還流後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、細目状リン酸ジルコニウムカリウム $[\text{K}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}]$ を得た(K型リン酸ジルコニウム塩。平均粒径:0.4 $\mu\text{m}$ )。同様に、オキシ塩化ジルコニウム(0.2モル)の水溶液を攪拌しながら、この中に塩化アンモニウム、シュウ酸(0.1モル)を加え、さらにリン酸(0.3モル)を加える。アンモニア水溶液にて反応液のpHを4.0に調整し、95℃で48時間加熱還流後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、細目状リン酸ジルコニウムアンモニウム $[\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}]$ を得た(NH<sub>4</sub>型リン酸ジルコニウム塩。平均粒径:0.7 $\mu\text{m}$ )。また、オキシ塩化ジルコニウム(0.2モル)の水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸(0.1モル)を加え、さらにリン酸(0.3モル)を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、95℃で20時間加熱還流後、沈澱物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、細目状リン酸ジルコニウムナトリウム $[\text{Na}_2\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 1.1\text{H}_2\text{O}]$ を得た(Na型リン酸ジルコニウム塩。平均粒径:0.8 $\mu\text{m}$ )。

#### 【0040】合成例1(抗菌剤の調製、及び焼成)

上記参考例1で調製したK型及びNa型のリン酸ジルコニウム塩の粉末を、銀イオンを含有する1N硝酸溶液に添加し、60℃で10時間攪拌した。その後、これらのスラリーを濾過した後、純水で充分水洗した。さらに、110℃にて一晩加熱乾燥後、750℃で4時間焼成することにより、抗菌剤を得た(サンプルNo.1及びNo.3の抗菌剤)。

#### 【0041】合成例2(抗菌剤の調製、及び焼成)

上記参考例1で調製したNH<sub>4</sub>型リン酸ジルコニウム塩の粉末を、700℃で4時間焼成することにより、水素型リン酸ジルコニウム塩 $[\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_6]$ を得た後、これを、銀イオンを含有する1N硝酸溶液に添加し、60℃で10時間攪拌した。その後、これらのスラリーを濾過した後、純水で充分水洗した。さらに、110℃にて一晩加熱乾燥後、750℃で4時間焼成するこ

10

とにより、抗菌剤を得た(サンプルNo.2の抗菌剤)。

#### 【0042】合成例3(抗菌剤の調製、及び焼成)

上記参考例1で調製したNa型リン酸ジルコニウム塩の粉末を、銀イオンを含有する0.1N硝酸溶液に添加し、60℃で10時間攪拌した。その後、これらのスラリーを濾過した後、純水で充分水洗した。さらに、110℃にて一晩加熱乾燥後、750℃で4時間焼成することにより、抗菌剤を得た(サンプルNo.4の抗菌剤)。

#### 【0043】比較合成例1(抗菌剤の調製、及び焼成)

上記参考例1で調製したNa型リン酸ジルコニウム塩の粉末を、硝酸を含有させず、所定量の硝酸銀のみを溶解した水溶液に添加し、60℃で10時間攪拌した。その後、これらのスラリーを濾過した後、純水で充分水洗した。さらに、110℃にて一晩加熱乾燥後750℃で4時間焼成することにより、一般式[1]における係数cが0であり、水素イオンを担持しない抗菌剤を得た(サンプルNo.5の抗菌剤)。

#### 【0044】比較合成例2(抗菌剤の調製)

上記参考例1で調製したNa型リン酸ジルコニウム塩の粉末を、所定量の硝酸銀を含有する1N硝酸溶液に添加し、60℃で10時間攪拌した。その後、これらのスラリーを濾過した後、純水で充分水洗した。その後、110℃にて一晩加熱乾燥するに止め、焼成しないで、抗菌剤を得た(サンプルNo.6の抗菌剤)。

#### 【0045】比較合成例3(抗菌性ハイドロキシアパタイト及び抗菌性ゼオライトの調製)

ハイドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 又はA型ゼオライト(組成: $0.94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )を、硝酸銀単独又は硝酸銀と硝酸アンモニウムの水溶液に添加し、室温で10時間攪拌した後、充分に水洗し、110℃で乾燥することにより抗菌性ハイドロキシアパタイト(平均粒径:1.2 $\mu\text{m}$ )及び抗菌性ゼオライト(平均粒径:2.6 $\mu\text{m}$ )を得た(サンプルNo.7~9の抗菌剤)(\*: $x=1\sim4$ )。上記の方法で調製した抗菌剤を下記表1に示した。

#### 【0046】

【表1】

(7)

特開平6-212019

11

12

サンプル No.	抗 菌 剤
1	$\text{Ag}_{0.05}\text{K}_{0.75}\text{H}_{0.20}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
2	$\text{Ag}_{0.18}\text{H}_{0.80}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
3	$\text{Ag}_{0.19}\text{Na}_{0.47}\text{H}_{0.34}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
4	$\text{Ag}_{0.16}\text{Na}_{0.7}\text{H}_{0.16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
5	$\text{Ag}_{0.19}\text{Na}_{0.91}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$
6	$\text{Ag}_{0.19}\text{Na}_{0.57}\text{H}_{0.33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{Ag}_{0.16}\text{Ca}_{0.92}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$
8	$0.04\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.9\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$
9	$0.04\text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.02(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.9\text{SiO}_2 \cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$
10	$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

注) サンプルNO. 10は、サンプルNO. 3の原料であり、銀イオンを含有する硝酸水溶液に浸漬していないリン酸ジルコニウムナトリウムである。

【0047】実施例1 (抗菌性樹脂組成物の調製)  
合成例1～3及び比較合成例1～3にて調製した各種抗菌剤を、各々三井石油化学工業株式会社製高密度ポリエチレンパウダー (商品名ハイゼックス1300JP) に対し5wt%混合し、ラボプラストミルを用いて各種抗菌性ペレットを作製した。このペレット及びハイゼックス1300Jを加えて抗菌剤含有量を1wt%に希釈したものを、名機製作所株式会社製M-50A11-DMを用いて200℃で射出成形し、11cm×11cm×2mmの抗菌性プレートを作製した。また、抗菌剤を含有しないハイゼックス1300Jのみも同様に射出成形し、ブランクとした。

【0048】試験例1 (抗菌性試験)  
実施例1で作製した各種抗菌性プレートの抗菌力は、以下の方法により評価した。検検菌には大腸菌を用い、抗

菌性プレートの5cm×5cm当りの菌数が $10^3 \sim 10^5$ 個となるように菌液を表面に一様に接種し、37℃で保存した。保存開始から0時間後 (理論添加菌数) 及び24時間保存した後に、菌数測定用培地 (SCDL液体培地) で供試品片上の生菌を洗い出し、この洗液を試験液とした。この試験液について、菌数測定用培地を用いる浸釈平板培養法 (37℃2日間) により生菌数を測定して、抗菌性プレートの5cm×5cm当りの生菌数に換算した。上記のようにして得られた抗菌性試験の結果を下記表2に示した。なお、抗菌剤を含有せず、ハイゼックス1300Jのみを射出成形したプレートの5cm×5cm当りの生菌数は、保存開始後0時間及び24時間後において各々、 $1.2 \times 10^5$  及び  $6.7 \times 10^4$  であり、菌液の生菌数は、保存開始後0時間後及び24時間後において各々、 $1.2 \times 10^5$  及び  $1.1 \times 10^5$  であった。

【0049】

【表2】

(8)

特開平6-212019

13

14

サンプル No.	抗菌剤添加量 (wt%)			
	1		5	
	作用時間 (hr)		作用時間 (hr)	
	0	24	0	24
1	$1.2 \times 10^5$	0	$1.2 \times 10^5$	0
2	$1.2 \times 10^5$	0	$1.2 \times 10^5$	0
3	$1.2 \times 10^4$	0	$1.2 \times 10^4$	0
4	$1.2 \times 10^5$	0	$1.2 \times 10^5$	0
5	$1.2 \times 10^5$	0	$1.2 \times 10^5$	0
6	$1.2 \times 10^5$	0	$1.2 \times 10^5$	0
7	$1.2 \times 10^4$	$8.8 \times 10^8$	$1.2 \times 10^4$	$8.0 \times 10$
8	$1.2 \times 10^5$	0	$1.2 \times 10^5$	0
9	$1.2 \times 10^5$	0	$1.2 \times 10^5$	0

## 【0050】試験例2「耐候性試験」

実施例1で作製した各種抗菌性プレートについて、京洋  
精機製作所株式会社製耐候性試験機UC-1を用いて耐  
候性を測定した。UC-1の試験条件は1サイクルが2  
時間であり、60℃で350nm以下の紫外線を照射す  
る1時間の工程と40℃で湿度95%以上の雰囲気中に放  
置する1時間の工程からなる。日本電色工業株式会社製  
色彩色差計SZ-S80を用いて、耐候性試験の0、5  
及び20サイクル後の色彩(L, a, b)を測定し、こ

の色彩と、抗菌剤を含有していないブランクのプレート  
を成形した直後の色彩とを比較することにより色差ΔE  
を求めた。各種抗菌性プレートについて、成形直後(0  
サイクル)と耐候試験5及び20サイクル後の色差を下  
記表3に示した。なお、ブランクプレートの耐候性試験  
の結果、色差は0サイクル、5サイクル及び20サイク  
ル後において、各々0、0.8及び1.9であった。

【0051】

【表3】



(9)

特開平6-212019

15

16

サンプル No.	抗菌剤添加量 (wt%)					
	1			5		
	耐候性試験後の色差			耐候性試験後の色差		
	0サテル	5サテル	20サテル	0サテル	5サテル	20サテル
1	1.8	3.1	4.6	1.9	4.5	7.5
2	1.0	1.9	3.5	2.1	3.9	6.1
3	2.0	2.5	4.1	2.1	4.1	6.8
4	3.4	5.1	10.2	6.1	10.3	15.2
5	2.5	11	20	2.4	21	25
6	3.8	15	25	3.4	24	31
7	3.8	4.6	5.9	6.4	6.3	8.4
8	11	24	39	30	38	44
9	5.1	18	23	25	36	40

## 【0052】試験例3（溶出試験）

実施例1にて作製した各種抗菌性ペレット（抗菌剤5wt%含有）50gをpH2.3及び4の硝酸水溶液100ccに10時間浸漬後、濾別し、濾液中に溶出した抗菌性成分を原子吸光度計にて測定した。上記のようにして得た溶出試験の結果を下記表4に示した。又、サンプルNo.3（焼成品）とサンプルNo.6（未焼成品）について、以下のようにして、水に対する銀イオンの溶出性を評価した。200mlのポリプロピレンバッグに各サンプルの1gを秤取し、純水100mlを入れた。これに蓋をして手で良くふり混ぜた後、室温の暗所で24時間静置した。その後、上澄み液を0.20μmのメンブレンフィルターで濾過した。その濾液中の銀イオンをICP質量分析法で測定した。その結果を下記表5に示した。

## 【0053】

【表4】

17

サンプル No.	抗菌性金属	溶出濃度 (ppm)		
		pH4	pH3	pH2
1	Ag	ND	ND	ND
2	Ag	ND	ND	ND
3	Ag	ND	ND	ND
4	Ag	ND	ND	ND
5	Ag	ND	ND	ND
6	Ag	ND	ND	ND
7	Ag	0.3	2.5	4.2
8	Ag	0.5	0.8	2.7
9	Ag	0.1	1.1	2.3

注) NDは検出限界 (0.1 ppm) 以下であることを示す。

【0054】

【表5】

サンプル No.	抗菌性金属	溶出濃度 (ppb)
3	Ag	0.03
6	Ag	0.80

【0055】試験例4 (耐酸性試験)

実施例1で作製した抗菌剤を5wt%含有する抗菌性ポリエチレンプレートをpH3.5の酢酸水溶液中に6時間\*

(10)

特開平6-212019

18

\*間浸漬後、よく水洗し、抗菌力を評価した。抗菌力の評価は試験例1と同様に行い、その結果を下記表6に示した。なお、菌液中の菌数は、作用時間0時間後及び24時間後において、各々 $1.7 \times 10^4$ 及び $1.0 \times 10^4$ であった。

【0056】

【表6】

サンプル No.	作用時間 (hr)	
	0	24
1	$1.7 \times 10^4$	0
2	$1.7 \times 10^4$	0
5	$1.7 \times 10^4$	0
6	$1.7 \times 10^4$	0
7	$1.7 \times 10^4$	$8.0 \times 10^4$
8	$1.7 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$
9	$1.7 \times 10^4$	$9.1 \times 10^4$
10	$1.7 \times 10^4$	$2.6 \times 10^5$

10

20

【0057】

30 【発明の効果】本発明の抗菌性樹脂組成物は、微粒子状の抗菌剤と樹脂を均一に混合したものであり、水又は酸性液体と接触したりした場合においても、銀イオンが溶出せず、又耐候性に優れるため、変色がなく、抗菌効果を長時間持続させることができる材料として極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 秀樹

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 京  
亞合成化学工業株式会社名古屋総合研究所  
内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-212019

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

C08K 3/32

C08L101/00

(21)Application number : 05-023765

(71)Applicant : TOAGOSEI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1993

(72)Inventor : OSUMI SHUICHI

SUGIURA KOJI

KATO HIDEKI

## (54) ANTIMICROBIAL RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition comprising a specific antimicrobial agent and a resin, not eluting silver ions, excellent in weather resistance and antimicrobial persistence and useful for fiber products, etc.

CONSTITUTION: The objective composition comprises 100 pts.wt. of a resin such as PE and an antimicrobial agent of the formula  $[A_a B_b C_c]_n (PO_4)_3 \cdot nH_2O$  is alkali(alkaline earth) metal ion, ammonium ion; (q) is the valency of A; (a), (c) are positive numbers; (b) is 0, a positive number;  $a+qb+c=1$ ; (n) is 0-6] preferably in an amount of 0.5-10 pts.wt., the antimicrobial agent of the formula being produced by carrying silver ions and hydrogen ions on the alkali(alkaline earth) metal salt or ammonium salt of zirconium phosphate having a phosphate ion/zirconium ion ratio of 3/2 and subsequently calcining the carried product at 500-1300°C.